

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—21441

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 23/12

C 08 K 3/04

C 08 L 23/06

識別記号

CAH

庁内整理番号

6779—4 J

6779—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982) 2月 4日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 導電性樹脂組成物

① 特 願 昭55—95813

② 出 願 昭55(1980) 7月14日

⑦ 発 明 者 由井浩

四日市市東邦町 1 番地三菱油化  
株式会社樹脂開発研究所内

⑦ 発 明 者 岡村道也

四日市市東邦町 1 番地三菱油化  
株式会社樹脂開発研究所内

⑦ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5  
番 2 号

⑦ 代 理 人 弁理士 古川秀利 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

導電性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

下記(a)～(d)からなることを特徴とする樹脂組成物であつて、(a)を(a)+(b)+(c)基準で80～25重量%、(b)を(a)+(b)+(c)基準で5～55重量%、(c)を(a)+(b)+(c)基準で15～70重量%および、(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して2～100重量部配合した導電性樹脂組成物

(a) プロピレン重合体

(b) 密度0.945 g/cm<sup>3</sup>以上のエチレン重合体

(c) 無機質フィラー

(d) カーボンブラック

3. 発明の詳細な説明

本発明はプロピレン重合体と高密度エチレン重合体と無機質フィラーとの特定割合組成物にカーボンブラックを配合した、成形加工性、成形品の外観および機械的性質に秀れ、導電性の飛躍的に高められた樹脂組成物に関する。

熱可塑性樹脂にカーボンブラックを配合して導電性樹脂を得ることは公知であり、ポリプロピレンについてもカーボンブラック配合導電性樹脂組成物が検討され一部で実用化されている。

しかしながら、従来のカーボンブラック配合ポリプロピレンは成形加工性(混練性)や成形品外観が悪く、カーボンブラックの高い配合割合のもの、および比表面積の大きいカーボンブラックを配合したものが特に不良であるといつた欠点があり、応用範囲が極めて制約されるという大きな問題点があつた。

この問題点を軽減するために、各種の手法が多角的に検討された。

先づ公知のいくつかの技術にカーボンブラック配合ポリプロピレン組成物に適用してその効果を確認した。

第一にカーボンブラックを配合した熱可塑性樹脂組成物の成形加工性を改良するために提案された、ポリエチレン又はエチレン共重合体にカーボンブラックおよび特定の液状添加剤の一体化した

ものを特定の熱可塑性樹脂に分散せしめる方法（特開昭52-47843号公報）をポリプロピレンについて適用して詳細検討した。その結果単にポリプロピレンにカーボンブラックを配合したものに比較して確かにある程度の成形加工性の改良は認められたが、その程度はあまり大きくなく、導電性はむしろ悪化する傾向が認められることを知った。

第二にカーボンブラックを配合した熱可塑性樹脂組成物の導電性をさらに向上させるために提案された、互に相溶しにくい2種以上の材料を主材とし、この主材の境界面にカーボンブラックを存在せしめる方法（特公昭49-14532号公報）をポリプロピレンについて適用して詳細に検討した。その結果単にポリプロピレンにカーボンブラックを配合したものに比較して導電性能のある程度の向上は認められたものの目的とする成形加工性の改良は認められなかつた。

このような状況を踏まえて、各種検討の結果、意外にもプロピレン重合体に密度0.945g/cm<sup>3</sup>以

上のエチレン重合体を所定量配合することにより、極めて成形加工性、成形品外觀が秀れ、しかも導電性能も飛躍的に高められたカーボンブラック配合プロピレン重合体組成物が得られることが見出され、それが提案された（特願昭54-43867号）。

本発明者らはさらに検討を加えた結果、プロピレン重合体と密度0.945g/cm<sup>3</sup>以上のエチレン重合体とに加えて、所定量の無機フィラーを配合することにより、成形加工性、成形品外觀が秀れ、しかも導電性能が飛躍的に高められたカーボンブラック配合プロピレン重合体組成物が得られることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は下記(a)~(d)からなることを特徴とする樹脂組成物であつて、(a)を(a)+(b)+(c)基準で80~25重量%、(b)を(a)+(b)+(c)基準で5~55重量%、(c)を(a)+(b)+(c)基準で15~70重量%および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して2~100重量部配合した導電性樹脂組成物である。

(a) プロピレン重合体

(b) 密度0.945g/cm<sup>3</sup>以上のエチレン重合体

(c) 無機質フィラー

(d) カーボンブラック

以下に本発明の内容を詳しく述べる。

本発明で使用するプロピレン重合体は、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン）の他、プロピレンとエチレンを含む他のオレフィン1種以上とのブロックまたはランダム共重合体、アクリル酸や無水マレイン酸等のビニルモノマーをグラフトしたポリプロピレンなどの通常のプロピレン重合体を対象とすることができるものであるが、共重合体の場合は、プロピレンを少なくとも50重量%以上含むものである。これらのうち、特に、ポリプロピレン、プロピレン-エチレンブロック共重合体が好ましい。

これらプロピレン重合体は、組成物の成形性、機械的性質等の要求性能に応じて適当なグレードインデックスのものを選定することができる。一般には、メルトフローレート(MFR)が0.01~3.0g/10分のもものが選ばれる。プロピレン

-エチレンブロック共重合体を用いた場合には、特定密度のポリエチレンを所定量配合することによる導電性の改良効果が著しく大きい。

これらプロピレン重合体には2,6-ジ-1-ブチル-4-メチルフエノール、1,1,3-トリ-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-1-ブチルフエニル)ブタン、テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキイ皮酸エステル)〕メタンなどのフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-チオ-ジプロピオン酸エステル、ジステアリル-チオ-ジプロピオン酸エステルなどのイオウ系酸化防止剤などを必要に応じて配合することができる。

また、プロピレン-エチレン共重合体ゴム、プロピレン-エチレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム等の他の成分を組成物の物性改良のために配合することもできる。

次に、本発明で使用するエチレン重合体は、密度が0.945g/cm<sup>3</sup>以上のエチレン重合体であり、これのみが本発明の特異的な効果を発揮し得るも

のである。かかるエチレン重合体は通常の所謂低圧法、すなわち各種触媒の存在下で100気圧、好ましくは35気圧以下で行なわれるエチレンの重合法で得ることができる。その際プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の他の $\alpha$ -オレフィンを微量混合フィードし、重合体総量で5重量%以下、好ましくは3重量%以下共重合した高密度なエチレン重合体であつてもよい。

密度が0.945g/cm<sup>3</sup>以上のエチレン重合体の中では、密度が0.960g/cm<sup>3</sup>以上の高密度エチレン重合体が特に好ましい。分子量は重量平均分子量で数千~数十万の間のものを選択し得る。

無機質フィラーとしては、周期律表第I族~VIII族の金属原子(たとえばNa、K、Ca、Mg、Ba、Zn、Al、Fe、Ti等)およびケイ素の酸化物、水酸化物、硫化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩またはこれら化合物のいくつかが存在する各種粘土鉱物の中で微細な固体物質であるものを用いることができる。具体的には例えば酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、シリカ、酸化カルシウム、

水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム(重質、軽質、コロイド)、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、タルク、ウオラストナイト、クレー、ガラスビーズ、ガラス粉末、ケイ砂、石英粉、シラス、ケイソウ土等を挙げることができる。これらは二種以上併用することもできる。

これら無機質フィラーの粒径は要求性能に対応した適当な領域のものを選ぶことができる。一般には100 $\mu$ 以下、特に20 $\mu$ 以下の平均粒径のものが好適である。

また、本発明で使用するカーボンブラックは、ファースブラック、チャンネルブラック等一般のカーボンブラックを利用することができる。特に、比表面積の大きいS.C.F. (Super Conductive Furnace)、E.C.F. (Electric Conductive Furnace)、ケッチエンブラック(AKZO社商品名)を用いると少量の配合で高度の導電性が得られる点で有利

である。比表面積が850m<sup>2</sup>/g以上、特に900m<sup>2</sup>/g以上のケッチエンブラックは極めて少量の配合で高度の導電性を付与できる点で特に好ましい。

本発明は上述の如き(a)プロピレン重合体、(b)高密度エチレン重合体、(c)無機質フィラーおよび(d)カーボンブラックを使用するものであるが、それらの配合割合は、(a)を(a)+(b)+(c)基準で80~25重量%、好ましくは60~30重量%、(b)を(a)+(b)+(c)基準で5~55重量%、好ましくは10~30重量%、(c)を(a)+(b)+(c)基準で15~70重量%、好ましくは20~40重量%および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して2~100重量部の範囲が好適である。

高密度エチレン重合体の量が上記の範囲未満のものは、成形加工性、成形品外観、導電性が悪化し、また上記範囲超過のものは導電性が悪化する場合がある。

無機質フィラーの量が上記の範囲未満のものは導電性の改良効果がなく、また上記の範囲超過の

ものは機械的性質が悪化する場合がある。

カーボンブラックの配合量が上記範囲未満では電気伝導性に乏しく、また上記範囲超過では機械的性質が低下して好ましくないことがある。カーボンブラックの比表面積の大きいものは、上記配合範囲において比較的低濃度の領域で高度の導電性を与える。これらのうち、比表面積が850m<sup>2</sup>/g以上、<sup>特に</sup>900m<sup>2</sup>/g以上のケッチエンブラックは極めて低濃度の領域で高度の導電性を与える。

本発明組成物は、たとえばバンパリーミキサー、ロール、プラベンダープラスチックなどのバッチ式の混練機のほかに、一軸押出機、二軸押出機などの連続式の押出機で容易に得ることができる。配合順序は特に限定されるものではなく、配合物を一度に混合して混練する方法のほかに、初めにバッチ式あるいは連続式の押出機で特定の高密度エチレン重合体とカーボンブラックとを混練しておき、その混練物とプロピレン重合体および、無機質フィラーを混練することもできる。初めに高密度エチレン重合体と無機質フィラーとカーボン

ブラックとを混練しておき、その混練物とプロピレン重合体とを混練することもできる。また、特定の高密度エチレン重合体と無機質フィラーとカーボンブラックの混練物とプロピレン重合体とをドライブレンドして射出成形等の成形工程に供することも可能である。

本発明は、本発明に先立つて見出された前述の提案、すなわちプロピレン重合体と密度が $0.945 \text{ g/cm}^3$ 以上のエチレン重合体とカーボンブラックとからなる組成物において、これにさらに無機質フィラーを所定量加えることによつて、密度が $0.945 \text{ g/cm}^3$ 以上のエチレン重合体とカーボンブラック粒子との特異的な相互作用に、さらに無機フィラーの特殊な効果が特異的に加わつたものである。

この結果、前述の本発明に先立つ提案における効果に加えて、

- (1)コンパウンド製造■の加工性
- (2)各種成形性（射出成形、押出成形等）
- (3)各種成形品の外観

る結果、電磁波遮■性が極めて良好であり、無機質フィラー配合に伴う剛性、寸法精度の向上と相まつて、電磁波障害を避ける必要のある電子機器、事務機器などのハウジング分野、ICなどの包装容器分野などに極めて大きな適性を有する他、ガソリン等の危険物の容器類、薄膜電池、面発熱体などの幅広い分野に適性を有している。

#### 実施例1

ポリプロピレン（MFR4.5 $\text{g}/10\text{分}$ ）、密度 $0.965 \text{ g/cm}^3$ の高密度ポリエチレン（MFR5.5 $\text{g}/10\text{分}$ ）、平均粒径 $3 \mu$ のタルクの各種割合の混合物に、これらの合計量100重量部に対して6重量部のケツチエンブラック（比表面積 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）および0.2重量部の2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを配合してスーパーミキサーで混合し、池貝鉄工社製PCM30型二軸押出機で混練しペレット化した。このペレットを圧縮成形して厚さ2mmのシートを得た。このシートの体積固有抵抗をSRIS規格2301-1969のホイートストンブリッジ法

等の改良効果のほかに導電性の飛躍的向上を実現することができた。

この無機質フィラー添加による導電性の飛躍的向上の効果は、無機質フィラーの配合によるポリマー部分の体積の減少に伴うポリマーに対するカーボンブラックの配合割合の増加による導電性向上効果をはるかに上回るものである。このような予期せざる著しく大きな導電性向上効果は、本発明者らの詳細な実験によつて初めて見出されたものである。この効果を発揮する機構は明確には解明されていないが、無機質フィラーの配合量が15重量%以上で初めてこの効果が出現することから、無機質フィラーの添加によりカーボンブラックの分散形態が導電性向上に有利な方向に変化することが原因の大きな要因と考えられる。

従つて、この効果は、無機質フィラーの単純な増量効果によるものではなく、カーボンブラックの特殊分散形態付与という複雑な原因によるものと考えられる。

本発明組成物はこのような高価の導電性を有す

によつて測定した。その結果を表1に示した。

表1から明らかな通り、実施例のものは比較例のものに比較して導電性の尺度である体積固有抵抗が極めて低く良好であつた。

表 1

	ポリプロ ピレン(a) 重量% (対a+b+c)	高密度ポリ エチレン(b) 重量% (対a+b+c)	タルク(c) 重量% (対a+b+c)	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例	51	34	15	11
"	48	32	20	11
"	42	28	30	9
"	36	24	40	8
"	30	20	50	6
"	63	7	30	22
比較例	60	40	—	53
"	54	36	10	53
"	90	10	—	125

ケツチエンブラック 6重量部/(a)+(b)+(c)100重量部含有

## 実施例 2

実施例 1 において、ケッチエンブラック<sup>6</sup>重量部の代りに Cabot C X S-99 (Cabot社製フアーネスブラック商品名) 15 重量部を用いて同様の実験を行った。結果を表 2 に示した。

表 2 から明らかな通り、実施例のものは比較例のものに比較して体積固有抵抗が極めて低く良好であつた。

表 2

	ポリプロ ビレン(a) 重量% (対a+b+c)	高密度ポリ エチレン(b) 重量% (対a+b+c)	タルク(c) 重量% (対a+b+c)	体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
実施例	42	28	30	25
"	36	24	40	20
比較例	60	40	—	110
"	54	36	10	110

フアーネスブラック 15 重量部/(a)+(b)+(c)100 重量部含有

## 実施例 3

エチレン含量 8 重量%のプロピレン-エチレンブロック共重合体 (MFR 4.0 g/10 分)、密度 0.960 g/cm<sup>3</sup> の高密度ポリエチレン (MFR 5.0 g/10 分)、平均粒径 2  $\mu$  の炭酸カルシウムの各種割合の混合物に、これらの合計量 100 重量部に対して 6 重量部のケッチエンブラック (比表面積 1,000 m<sup>2</sup>/g) および 0.2 重量部の 1,1,3-トリ- (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタンと共にブラベンダープラストグラムで温度 230℃ で 5 分間混練した。この混練物を圧縮成形して得た厚さ 2 mm のシートの体積固有抵抗を表 3 に示した。

表 3 から明らかな通り、実施例のものは比較例のものに比較して体積固有抵抗が極めて低く良好であつた。

(以下余白)

## 実施例 4

エチレン含量 8 重量%のプロピレン-エチレンブロック共重合体 (MFR 4.0 g/10 分) 48 重量部、密度 0.960 g/cm<sup>3</sup> の高密度ポリエチレン (MFR 5.0 g/10 分) 32 重量部、平均粒径 5  $\mu$  のタルク 20 重量部に、これらの合計量 100 重量部に対して 15 重量部のケッチエンブラックおよび 0.2 重量部の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールと、衝撃強度改良剤としてプロピレン含量 28% でムーニー粘度 75 のエチレン-プロピレン共重合ゴム 15 重量部を加えてスーパーミキサーで混合した後、池貝鉄工社製 PCM 30 型<sup>ニ</sup>軸押出機で連続混練しペレット化した。このペレットを名機製作所製スクリーインライン射出成形機にて温度 230℃ で試験片を成形し、この試験片について各種の物性を測定したところ、体積固有抵抗、剛性、衝撃強度、外観が極めて秀れていた。また、このペレットを用いてコンピューターのハウジングを射出成形したところ、電磁波シールド性が良好であり、外観、機械

表 3

	プロピレン-エチレン ブロック共重合体 (a) 重量% (対a+b+c)	高密度ポリ エチレン (b) 重量% (対a+b+c)	炭酸カル シウム (c) 重量% (対a+b+c)	体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$
実施例	51	34	15	$9.5 \times 10^1$
"	48	32	20	$9.1 \times 10^1$
"	42	28	30	$8.5 \times 10^1$
"	36	24	40	$8.0 \times 10^1$
"	30	20	50	$7.7 \times 10^1$
"	63	7	30	$1.2 \times 10^2$
比較例	60	40	—	$2.2 \times 10^2$
"	54	36	10	$2.1 \times 10^2$
"	90	10	—	$5.8 \times 10^2$

ケッチエンブラック 6 重量部/(a)+(b)+(c)100 重量部含有

的性質、寸法精度耐熱性が秀れており、極めて良好な製品が得られた。

#### 実施例5

ポリプロピレン(MFR1.0g/10分)42重量部、密度0.960g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン(MFR5.5g/10分)28重量部、平均粒径3μのタルク30重量部、これらの合計量100重量部に対して4.0重量部のケッチエンブラック(比表面積1,000m<sup>2</sup>/g)および0.2重量部の2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールをスーパーミキサーで混合し、池貝鉄工社製PCM30型二軸押出機で混練しペレット化した。

比較のために同じポリプロピレン60重量部、同じ高密度ポリエチレン40重量部、これらの合計量100重量部に対して5.8重量部のケッチエンブラックおよび0.2重量部の同じ酸化防止剤を同様の方法で混合混練し、ペレット化した。

これらのペレットを実施例1と同様の方法で射出成形して試験片を作成し、試験片シートの体積固有抵抗を測定した。その結果を表4に示した。

表4から明らかなように無機質フィラーを配合した実施例のものは、無機質フィラーを用いずに、ポリマー成分に対するケッチエンブラック配合量を実施例と同一レベルに揃えた比較例と比べて導電性が秀れており、この原因が無機質フィラーの配合による単純な増量効果だけによるものではないことがわかる。

表 4

	ポリプロ ピレン(a) 重量部	高密度ポリ エチレン(b) 重量部	タルク(c) 重量部	ケッチエン ブラック(d) 重量部	体積固有 抵抗 Ω・cm
実施例	42	28	30	4.0	36
比較例	60	40	—	5.8	85

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 古 川 秀 利

代理人 弁理士 長 谷 正 久